

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-252500

(P2000-252500A)

(43)公開日 平成12年9月14日(2000.9.14)

(51)Int.Cl.

H 0 1 L 31/04

識別記号

F I

H 0 1 L 31/04

データベース(参考)

H 5 F 0 5 1

M

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 6 頁)

(21)出願番号

特願平11-50589

(22)出願日

平成11年2月26日(1999.2.26)

(71)出願人 000000941

鐘淵化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(72)発明者 吉見 雅士

兵庫県神戸市須磨区北落合1丁目1-324-403

(72)発明者 多和田 裕子

兵庫県明石市西明石北町3丁目3-26-201

(74)代理人 100058479

弁理士 鈴江 武彦 (外5名)

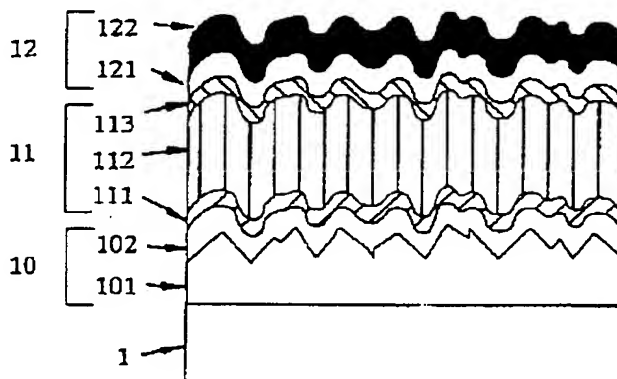
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 シリコン系薄膜光電変換装置

(57)【要約】

【課題】 光電変換特性のばらつきを低減したシリコン系薄膜光電変換装置を提供する。

【解決手段】 基板(1)上に順次形成された、透明電極(10)と、シリコン系薄膜光電変換ユニット(11)と、光反射性金属電極(122)を含む裏面電極(12)とを具備したシリコン系薄膜光電変換装置において、透明電極(10)は基板側から第1および第2の透明導電膜(101、102)を積層した2層構造をなし、第1透明導電膜(101)は表面の凹凸の平均高低差が100~1000nmであり、第2透明導電膜(102)は平均膜厚が50~500nmであり表面の凹凸の平均高低差が第1透明導電膜(101)のそれよりも小さい。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に順次形成された、透明電極と、シリコン系薄膜光電変換ユニットと、光反射性金属電極を含む裏面電極とを具備したシリコン系薄膜光電変換装置において、

前記透明電極は基板側から第1および第2の透明導電膜を積層した2層構造をなし、前記第1透明導電膜は表面の凹凸の平均高低差が100～1000nmであり、前記第2透明導電膜は平均膜厚が50～500nmであり表面の凹凸の平均高低差が第1透明導電膜のそれよりも小さいことを特徴とするシリコン系薄膜光電変換装置。

【請求項2】 前記透明電極を構成する第1および第2の透明導電膜は、ITO、SnO₂およびZnOからなる群より選択される少なくとも1種を主成分とすることを特徴とすることを特徴とする請求項1記載のシリコン系薄膜光電変換装置。

【請求項3】 前記透明電極を構成する第1および第2の透明導電膜は、CVD法またはスパッタ法により形成された膜であることを特徴とする請求項1記載のシリコン系薄膜光電変換装置。

【請求項4】 前記シリコン系薄膜光電変換ユニットが、結晶質シリコン系光電変換層を含むp-i-n接合を形成していることを特徴とする請求項1ないし3のいずれか記載のシリコン系薄膜光電変換装置の製造方法。

【請求項5】 前記薄膜シリコン系光電変換ユニットが、1つ以上のアモルファスシリコン系光電変換ユニットと、1つ以上の結晶質シリコン系光電変換ユニットとを積層したタンデム型であることを特徴とする請求項1ないし3のいずれか記載のシリコン系薄膜光電変換装置。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】 本発明はシリコン系薄膜光電変換装置に関し、特にその性能改善と性能ばらつきの低減に関する。なお、本願明細書において、「結晶質」および「微結晶」の用語は、部分的に非晶質を含む場合をも意味するものとする。

【0002】

【従来の技術】 近年、たとえば多結晶シリコンや微結晶シリコンのような結晶質シリコンを含む薄膜を利用した光電変換装置の開発が精力的に行なわれている。これらの光電変換装置の開発では、安価な基板上に低温プロセスで良質の結晶質シリコン薄膜を形成することによる低コスト化と高性能化の両立が目的となっている。こうした光電変換装置は、太陽電池、光センサなど、さまざまな用途への応用が期待されている。

【0003】 光電変換装置の一例として、基板上に、透明電極と、シリコン系薄膜光電変換ユニットと、光反射性金属電極を含む裏面電極とを順次形成した構造を有するものが知られている。この光電変換装置では、光電変

換層が薄いと光吸収係数が小さい長波長領域の光が十分に吸収されないため、光電変換量は本質的に光電変換層の膜厚によって制約を受ける。そこで、光電変換層を含む光電変換ユニットに入射した光をより有効に利用するために、光入射側の透明電極に表面凹凸（表面テクスチャ）構造を設けて光を光電変換ユニット内へ散乱させ、さらに金属電極で反射した光を乱反射させる工夫がなされている。

【0004】 上記のように表面テクスチャ構造をなす透明電極を具備した光電変換装置は、たとえば特公平6-12840号公報、特開平7-283432号公報などに開示されており、効率が向上することが記載されている。

【0005】 また、特開平3-125481号公報には、表面テクスチャ構造をなす透明電極として、平均粒径の大きい第1層と平均粒径の小さい第2層とを積層した構造のものが開示されている。

【0006】 一方、透明電極上に形成される光電変換ユニットは光電変換層と導電型層とを有する。このうち導電型層はドーブされた不純物による光吸収のために光電変換層への入射光を減少させる。このような光電変換に寄与しない不純物による光吸収を低減して光電変換層への入射光を増大させるためには、導電型層の膜厚を必要最小限まで薄くすることが望まれる。

【0007】 本発明者らは、以上のような設計要求に基づいて表面凹凸構造を有する透明電極上に光電変換ユニットを構成する薄い導電型層を形成した場合、導電型層に機械的・電氣的な欠陥が生じることがあり、最終的に得られる光電変換装置の開放端電圧の低下や短絡による歩留りの低下を招く問題があることを見出した。

【0008】 特に、上述した特公平6-12840号公報や特開平3-125481号公報のように、透明電極が激しい表面凹凸構造、具体的には凹凸の高低差が大きく凹凸のピッチが小さい表面凹凸構造を有する場合には、光電変換装置の性能ばらつきが大きくなる。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、光電変換特性のばらつきを低減したシリコン系薄膜光電変換装置を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、透明電極を基板側から第1および第2の透明導電膜を積層した2層構造とし、第1の透明導電膜の表面凹凸が激しい場合でも、第2の透明導電膜の表面凹凸をなだらかにすればスパイク状の突起部をなくすことができ、光電変換ユニットにおける接合間の短絡を低減でき、光電変換装置の性能ばらつきを低減できることを見出した。

【0011】 すなわち、本発明のシリコン系薄膜光電変換装置は、基板上に順次形成された、透明電極と、シリコン系薄膜光電変換ユニットと、光反射性金属電極を含

む裏面電極とを具備したシリコン系薄膜光電変換装置において、前記透明電極は基板側から第1および第2の透明導電膜を積層した2層構造をなし、前記第1透明導電膜は表面の凹凸の平均高低差が100~1000nmであり、前記第2透明導電膜は平均膜厚が50~500nmであり表面の凹凸の平均高低差が第1透明導電膜のそれよりも小さいことを特徴とする。

【0012】本発明においては、透明電極を構成する第1および第2の透明導電膜は、ITO、SnO₂およびZnOからなる群より選択される少なくとも1種を主成分とし、CVD法またはスパッタ法により形成された膜であることが好ましい。

【0013】本発明において、シリコン系薄膜光電変換ユニットは、アモルファスシリコン系光電変換層を含むp-i-n接合を形成していてもよいが、結晶質シリコン系光電変換層を含むp-i-n接合を形成することが好ましい。また、シリコン系薄膜光電変換ユニットは、1つ以上のアモルファスシリコン系薄膜光電変換ユニットと、1つ以上の結晶質シリコン系薄膜光電変換ユニットとを積層したタンデム型であってもよい。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明をより詳細に説明する。

【0015】図1に示す断面図を参照して、本発明に係るシリコン系薄膜光電変換装置の一例を説明する。このシリコン系薄膜光電変換装置は、基板1上に、第1透明導電膜101および第2透明導電膜102を含む透明電極10と、一導電型層111、結晶質シリコン系光電変換層112および逆導電型層113を含む光電変換ユニット11と、透明導電性酸化膜121および光反射性金属電極122を含む裏面電極12とを順次積層した構造を有する。この光電変換装置に対しては、光電変換されるべき光h ν は基板1側から入射される。

【0016】基板1としては、有機フィルム、セラミックス、または低融点の安価なガラスなどの透明基板を用いることができる。

【0017】基板1上に配置される透明電極10を構成する第1および第2の透明導電膜の材料としては、ITO、SnO₂およびZnOから選択される少なくとも1種を主成分とするものが用いられる。これらの材料のうち、透過率、導電率および化学安定性の観点からはSnO₂が特に好適であり、加工性、導電率および透過率の観点からはITOも好適である。透明電極は真空蒸着、熱CVDまたはスパッタなどの方法によって基板1上に形成される。

【0018】本発明においては、透明電極10を構成する第1透明導電膜101は表面の凹凸の平均高低差が100~1000nmであり、第2透明導電膜102は平均膜厚が50~500nmであり表面の凹凸の平均高低差が第1透明導電膜101のそれよりも小さくなってい

る。

【0019】第2透明導電膜102表面の凹凸の高低差は10~100nmが好ましく、20~60nmがより好ましい。また、凹凸のピッチは凹凸の高低差より大きくかつその2.5倍以下であることが好ましく、凹凸のピッチは凹凸の高低差の4倍以上20倍以下であることがより好ましい。具体的には、凹凸のピッチは300~1000nmが好ましく、550~800nmがより好ましい。さらに、凹凸の高低差に対して十分な間隔のピッチを与えて凹部と凸部との間の角度を緩やかにして、凹凸の断面形状を実質的に鋭角的な突起を含まない(変曲点をもたない)曲線状にすると、開放端電圧の低下や製造歩留りの低下を伴うことなく、光閉じ込め効果を改善して高性能の光電変換装置を得ることができる。

【0020】上記のような表面凹凸構造は、透明電極10の断面TEM(透過型電子顕微鏡)写真の画像処理や、AFM(原子間力顕微鏡)による表面観察および表面形状測定によって決定することができる。

【0021】本発明において、透明電極を熱CVD法により成膜する場合、ガス種(主原料ガス、酸化性ガス、ドーパントガスなどの種類)、ガス混合比、ガス流量、成膜温度、成膜圧力などによって、多結晶の透明導電膜の結晶粒径や結晶配向軸を調整することができる。したがって、従来通りの条件で比較的厚い第1の透明導電膜を成膜した後、従来よりも凹凸が穏やかになる条件に変更して比較的薄い第2の透明導電膜を成膜することにより、第1の透明導電膜の表面凹凸が鋭い場合でも第2の透明導電膜により第1の透明導電膜の鋭い表面凹凸を埋めて高低差を減少することができ、第2の透明導電膜の表面凹凸をなだらかな曲線状にすることができる。

【0022】なお、フラットな基板上に、第2の透明導電膜を成膜する条件で直接的に透明電極を形成すると、第1の透明導電膜と比べて表面凹凸が非常に小さく、ほとんど凹凸のない表面となり、光閉じ込め効果が不十分になる。

【0023】例えば熱CVD法によりSnO₂からなる透明電極を成膜する場合には、基板温度を600℃以下、より好ましくは550℃以下に設定し、原料ガスとしてSnCl₄、酸化性ガスとしてH₂OおよびO₂、必要に応じてFドーパントガスを、キャリアガスとしてN₂を用いて供給して、常圧下で成膜する。

【0024】透明電極10上にシリコン系光電変換ユニット11が形成される。この光電変換ユニット11に含まれるすべての半導体層は、下地温度を400℃以下に設定してプラズマCVD法によって堆積される。プラズマCVD法としては、一般によく知られている平行平板型のRFプラズマCVDを用いてもよいし、周波数150MHz以下のRF帯からVHF帯までの高周波電源を利用するプラズマCVD法を用いてもよい。

【0025】光電変換ユニット11には一導電型層11

1、結晶質シリコン系光電変換層112および逆導電型層113が含まれる。一導電型層111はp型層でもn型層でもよく、これに対応して逆導電型層113はn型層またはp型層になる。ただし、光電変換装置では通常は光の入射側にp型層が配置されるので、図1の構造では一般的に一導電型層111はp型層、逆導電型層113はn型層である。

【0026】一導電型層111は、たとえば導電型決定不純物原子としてボロンをドーピングしたp型シリコン系薄膜からなる。ただし、不純物原子は特に限定されず、p型層の場合にはアルミニウムなどでもよい。また、一導電型層111の半導体材料としては、非晶質シリコン、非晶質シリコンカーバイドや非晶質シリコンゲルマニウム等の合金材料、多結晶シリコンもしくは部分的に非晶質を含む微結晶シリコンまたはその合金材料を用いることもできる。なお、必要に応じて、堆積された一導電型層111にパルスレーザ光を照射（レーザーアニール）することにより、結晶化分率やキャリア濃度を制御することもできる。

【0027】一導電型層111上に結晶質シリコン系光電変換層112が堆積される。この結晶質シリコン系光電変換層112としては、体積結晶化分率が80%以上である、ノンドーピング（真性半導体）の多結晶シリコン膜もしくは微結晶シリコン膜または微量の不純物を含む弱p型もしくは弱n型で光電変換機能を十分に備えたシリコン系薄膜材料を用いることができる。この光電変換層112を構成する半導体材料についても、上記の材料に限定されず、シリコンカーバイドやシリコンゲルマニウムなどの合金材料を用いることができる。光電変換層112の厚さは、必要かつ十分な光電変換が可能のように、一般的に0.5〜20 μ mの範囲に形成される。この結晶質シリコン系光電変換層112は400℃以下の低温で形成されるので、結晶粒界や粒内における欠陥を終端させて不活性化させる水素原子を多く含む。具体的には、光電変換層112の水素含有量は1〜30原子%の範囲内にある。さらに、結晶質シリコン系薄膜光電変換層112に含まれる結晶粒の多くは下地層から上方に柱状に延びて成長しており、その膜面に平行に（110）の優先結晶配向面を有する。そして、X線回折における（220）回折ピークに対する（111）回折ピークの強度比は0.2以下である。

【0028】結晶質シリコン系光電変換層112上には逆導電型層113が形成される。この逆導電型層113は、たとえば導電型決定不純物原子としてリンがドーピングされたn型シリコン系薄膜からなる。ただし、不純物原子は特に限定されず、n型層では窒素などでもよい。また、逆導電型層113の半導体材料としては、非晶質シリコン、非晶質シリコンカーバイドや非晶質シリコンゲルマニウム等の合金材料、多結晶シリコンもしくは部分的に非晶質を含む微結晶シリコンまたはその合金材料を

用いることもできる。

【0029】ここで、透明電極10の表面が実質的に平坦である場合でも、その上に堆積される光電変換ユニット11の表面は微細な凹凸を含む表面テクスチャ構造を示す。また、透明電極10の表面が凹凸を含む表面テクスチャ構造を有する場合、光電変換ユニット11の表面は、透明電極10の表面に比べて、テクスチャ構造における凹凸のピッチが小さくなる。これは、光電変換ユニット11を構成する結晶質シリコン系光電変換層112の堆積時に結晶配向に基づいてテクスチャ構造が生じることによる。このため光電変換ユニット11の表面は広範囲の波長領域の光を反射させるのに適した微細な表面凹凸テクスチャ構造となり、光電変換装置における光閉じ込め効果も大きくなる。

【0030】光電変換ユニット11上には透明導電性酸化膜121と光反射性金属電極122を含む裏面電極12が形成される。透明導電性酸化膜121は、必要に応じて形成されるが、光電変換ユニット11と光反射性金属電極122との付着性を高め、光反射性金属電極122の反射効率を高め、光電変換ユニット11を化学変化から防止する機能を有する。

【0031】透明導電性酸化膜121は、ITO、SnO₂、ZnOなどから選択される少なくとも1種で形成することが好ましく、ZnOを主成分とする膜が特に好ましい。光電変換ユニット11に隣接する透明導電性酸化膜121の平均結晶粒径は100nm以上であることが好ましい。この条件を満たすためには、下地温度を100〜450℃に設定して透明導電性酸化膜121を形成することが望ましい。なお、ZnOを主成分とする透明導電性酸化膜121の膜厚は50nm〜1 μ mであることが好ましく、比抵抗は1.5 $\times 10^{-3}\Omega$ cm以下であることが好ましい。

【0032】光反射性金属電極122は真空蒸着またはスパッタなどの方法によって形成することができる。光反射性金属電極122は、Ag、Au、Al、CuおよびPtから選択される1種、またはこれらを含む合金で形成することが好ましい。たとえば、光反射性の高いAgを100〜330℃、より好ましくは200〜300℃の温度で真空蒸着によって形成することが好ましい。

【0033】次に、図2に示す断面図を参照して、本発明に係るタンデム型シリコン系薄膜光電変換装置を説明する。このタンデム型シリコン系薄膜光電変換装置は、基板1上に、第1透明導電膜201および第2透明導電膜202を含む透明電極20と、微結晶または非晶質シリコン系の一導電型層211、実質的に真性半導体である非晶質シリコン系光電変換層212および微結晶または非晶質シリコン系の逆導電型層213を含む前方光電変換ユニット21と、図1の光電変換ユニット11に対応する一導電型層221、結晶質シリコン系光電変換層222および逆導電型層223を含む後方光電変換ユニ

ット22と、透明導電性酸化膜231および光反射性金属電極232を含む裏面電極23とを順次積層した構造を有する。前方光電変換ユニット21および後方光電変換ユニット22を構成する各層は、いずれもプラズマCVD法により形成される。

【0034】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明する。

【0035】（実施例1）以下のようにして図1に示すシリコン系薄膜光電変換装置を作製した。まずガラス基板1上に、表面凹凸の高低差の大きい第1透明導電膜101および表面凹凸の高低差の小さい第2透明導電膜102を含む透明電極10を形成した。

【0036】第1透明導電膜101は、基板温度を500℃に設定し、原料ガスとして SnCl_4 2.0mol%、酸化性ガスとして H_2O 10mol%および O_2 1.0mol%、Fドーパントガス1.0mol%を、キャリアガスとして N_2 を供給して、常圧下で厚さ800nmの SnO_2 を成膜することにより形成した。この第1透明導電膜101の表面凹凸の平均高低差は156nmであった。

【0037】第2透明導電膜102は、基板温度を450℃に設定し、原料ガスとして SnCl_4 2.0mol%、酸化性ガスとして H_2O 10mol%および O_2 2.0mol%、Fドーパントガス1.5mol%を、キャリアガスとして N_2 を用いて供給して、常圧下で厚さ200nmの SnO_2 を成膜することにより形成した。この第2透明導電膜102の表面凹凸の平均高低差は132nmであった。

【0038】次に、プラズマCVD法により、厚さ10nmのボロンドープの一導電型層（p型層）111、厚さ3μmのノンドープの多結晶シリコン系光電変換層（i型層）112、および厚さ15nmのリンドープの逆導電型層（n型層）113を成膜してp-i-n接合の多結晶シリコン系光電変換ユニット11を形成した。

【0039】次いで、それぞれスパッタ法により、ZnOからなる厚さ100nmの透明導電性酸化膜121、およびAgからなる厚さ300nmの光反射性金属電極122を成膜して、裏面電極12を形成した。

【0040】上記の条件でガラス基板上に面積1cm²のシリコン系薄膜光電変換装置を100個作製した。得られた100個の光電変換装置にAM1.5の光を100mW/cm²の光量で入射して光電変換効率を測定したところ、最高値が7.5%、平均値が7.1%であった。そして、100個の光電変換装置のうち、光電変換効率が平均値よりも1割以上の低いものはわずかに2個であり、特性のばらつきが小さかった。

【0041】（比較例1）ガラス基板1上に、表面凹凸の高低差の大きい第1透明導電膜101のみからなる透明電極10を形成した以外は実施例1と同様にして図1に示すシリコン系薄膜光電変換装置を作製した。なお、

第1透明導電膜101の成膜条件は実施例1と同一とした。

【0042】上記の条件でガラス基板上に面積1cm²のシリコン系薄膜光電変換装置を100個作製した。得られた100個の光電変換装置にAM1.5の光を100mW/cm²の光量で入射して光電変換効率を測定したところ、最高値が7.1%、平均値が6.0%であった。そして、100個の光電変換装置のうち、光電変換効率が平均値よりも1割以上の低いものは26個であり、特性のばらつきが大きかった。

【0043】（実施例2）以下のようにして図2に示すタンデム型シリコン系薄膜光電変換装置を作製した。まずガラス基板1上に、実施例1と同一の条件で、表面凹凸の高低差の大きい第1透明導電膜201および表面凹凸の高低差の小さい第2透明導電膜202を含む透明電極20を形成した。

【0044】次に、プラズマCVD法により、ボロンドープの一導電型層（p型層）211、ノンドープの非晶質シリコン系光電変換層（i型層）212、およびリンドープの逆導電型層（n型層）213を成膜してp-i-n接合の非晶質シリコン系の前方光電変換ユニット21を形成した。また、実施例1と同様にして、プラズマCVD法により、ボロンドープの一導電型層（p型層）221、ノンドープの多結晶シリコン系光電変換層（i型層）222、およびリンドープの逆導電型層（n型層）223を成膜してp-i-n接合の多結晶シリコン系の後方光電変換ユニット22を形成した。

【0045】次いで、それぞれスパッタ法により、ZnOからなる厚さ100nmの透明導電性酸化膜231、およびAgからなる厚さ300nmの光反射性金属電極232を成膜して、裏面電極23を形成した。

【0046】上記の条件でガラス基板上に面積1cm²のタンデム型シリコン系薄膜光電変換装置を100個作製した。得られた100個の光電変換装置にAM1.5の光を100mW/cm²の光量で入射して光電変換効率を測定したところ、最高値が13.8%、平均値が13.0%であった。また、100個の光電変換装置のうち、光電変換効率が平均値よりも1割以上の低いものはわずかに1個であり、特性のばらつきが小さかった。

【0047】

【発明の効果】以上詳述したように本発明によれば、光電変換特性のばらつきを低減したシリコン系薄膜光電変換装置を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係るシリコン系薄膜光電変換装置の一例を示す断面図。

【図2】本発明に係るタンデム型シリコン系薄膜光電変換装置の一例を示す断面図。

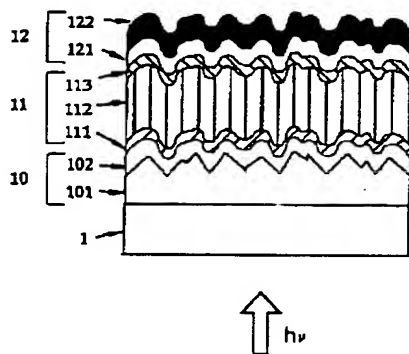
【符号の説明】

1…基板

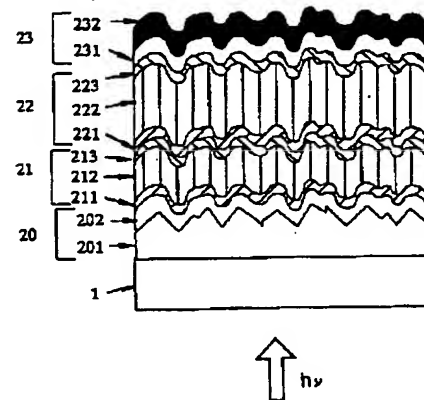
10…透明電極
 101…第1透明導電膜、102…第2透明導電膜
 11…光電変換ユニット
 111…一導電型層、112…結晶質シリコン系光電変換層、113…逆導電型層
 12…裏面電極
 121…透明導電性酸化膜、122…光反射性金属電極
 20…透明電極
 201…第1透明導電膜、202…第2透明導電膜

21…前方光電変換ユニット
 211…一導電型層、212…結晶質シリコン系光電変換層、213…逆導電型層
 22…後方光電変換ユニット
 221…一導電型層、222…非晶質シリコン系光電変換層、223…逆導電型層
 23…裏面電極
 231…透明導電性酸化膜、232…光反射性金属電極

【図1】



【図2】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5F051 AA03 AA05 BA14 CA02 CA03
 CA04 CB12 CB15 DA15 FA02
 FA03 FA04 FA06 FA13 FA15
 FA17 FA18 FA19